

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-340087

(43)Date of publication of application : 24.12.1996

(51)Int.Cl.

H01L 27/10  
G11C 11/22  
H01L 21/8247  
H01L 29/788  
H01L 29/792

(21)Application number : 07-169266

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 12.06.1995

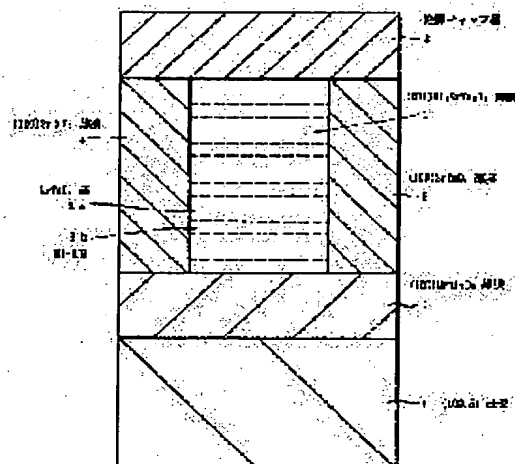
(72)Inventor : SUZUKI MASAYUKI

## (54) FERROELECTRIC NONVOLATILE MEMORY

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a planar type ferroelectric nonvolatile memory having an optimum structure.

CONSTITUTION: A ferroelectric nonvolatile memory is constituted by providing a  $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$  thin film 3 having a prescribed shape on an Si substrate 1 with a buffer layer composed of an  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  thin film 2 in between and  $\text{SrRuO}_3$  thin films 4 and 5 on the thin film 2 on both sides of the thin film 3 so that the films 4 and 5 can be brought into contact with the side walls of the film 3. The thin film 3 constitutes a ferroelectric thin film 3 and the thin films 4 and 5 constitute electrodes. Then an insulating cap layer 6 is provided on the thin films 3 and 4 and 5 as a protective film. The face orientations of the substrate 1,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  thin film 2  $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$  thin film 3  $\text{SrRuO}_3$  thin films 4 and 5 are selected so that the substrate 1 and the thin films 2 and 3 can be roughly lattice-matched to each other and the thin films 4 and 5 can be roughly lattice-matched to the thin film 2. In another example, a  $(\text{PbTiO}_3)_n/(\text{Bi}_2\text{O}_3)_m$  super lattice is used in place of the  $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_9$  thin film 3.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-340087

(43) 公開日 平成8年(1996)12月24日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 27/10	4 5 1		H 0 1 L 27/10	4 5 1
G 1 1 C 11/22			G 1 1 C 11/22	
H 0 1 L 21/8247			H 0 1 L 29/78	3 7 1
29/788				
29/792				

審査請求 未請求 請求項の数44 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願平7-169266

(22) 出願日 平成7年(1995)6月12日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 鈴木 真之

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

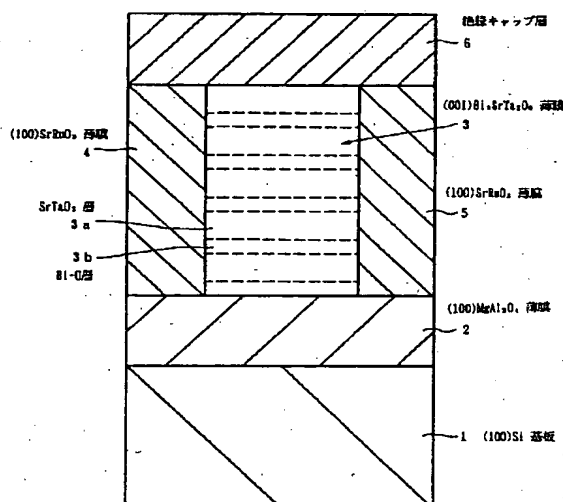
(74) 代理人 弁理士 杉浦 正知

(54) 【発明の名称】 強誘電体不揮発性メモリ

(57) 【要約】

【目的】 プレーナ型の強誘電体不揮発性メモリを最適構造で実現する。

【構成】 Si基板1上にパッファ層である $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、薄膜2を介して所定形状の $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$ 、薄膜3を設け、その両側の部分の $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、薄膜2上に $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$ 、薄膜3の側壁に接して $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜4、5を設けて強誘電体不揮発性メモリを構成する。 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$ 、薄膜3は強誘電体薄膜を構成し、 $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜4、5は電極を構成する。 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$ 、薄膜3および $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜4、5上には保護膜として絶縁キャップ層6を設ける。Si基板1、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、薄膜2および $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$ 、薄膜3が相互にはば格子整合し、 $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜4、5が $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、薄膜2とほぼ格子整合するようにそれらの面方位を選ぶ。他の例では、 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$ 、薄膜3の代わりに $(\text{PbTiO}_3)_n / (\text{Bi}_2\text{O}_3)_m$ 、超格子を用いる。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 シリコン基板と、

上記シリコン基板上の酸化物からなるバッファ層と、  
上記バッファ層上のビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜と、

上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜の両側の部分における上記バッファ層上に上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜の側壁にそれぞれ接して設けられた第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜とを有することを特徴とする強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項2】 上記バッファ層は上記シリコン基板とはば格子整合し、上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は上記バッファ層とはば格子整合し、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は上記バッファ層とはば格子整合していることを特徴とする請求項1記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項3】 上記バッファ層、上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は上記シリコン基板上にエピタキシャル成長されたものであることを特徴とする請求項1記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項4】 上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜はペロブスカイト型結晶構造を有することを特徴とする請求項1記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項5】 上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は  $\text{SrRuO}_3$  からなることを特徴とする請求項4記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項6】 上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は層状ペロブスカイト型結晶構造を有することを特徴とする請求項1記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項7】 上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は  $\text{Sr}$ 、 $\text{RuO}_3$  からなることを特徴とする請求項6記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項8】 上記バッファ層はマグネシウム・アルミニウム・スピネルからなることを特徴とする請求項4記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項9】 上記バッファ層はマグネシウム・アルミニウム・スピネルからなることを特徴とする請求項6記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項10】 上記シリコン基板、上記バッファ層、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は(100)面方位を有し、上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は(001)面方位を有することを特徴とする請求項8記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項11】 上記シリコン基板および上記バッファ層は(100)面方位を有し、上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は(001)面方位を有する

ことを特徴とする請求項9記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項12】 上記バッファ層は酸化セリウムからなることを特徴とする請求項4記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項13】 上記バッファ層は酸化セリウムからなることを特徴とする請求項6記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項14】 上記シリコン基板は(100)面方位を有し、上記バッファ層は(110)面方位を有し、上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は(001)面方位を有し、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は(100)面方位を有することを特徴とする請求項12記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項15】 上記シリコン基板は(100)面方位を有し、上記バッファ層は(110)面方位を有し、上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は(001)面方位を有することを特徴とする請求項13記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項16】 上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜上の絶縁キャップ層をさらに有することを特徴とする請求項1記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項17】 シリコン基板と、  
上記シリコン基板上の酸化物からなるバッファ層と、  
上記バッファ層上の少なくとも強誘電体酸化物薄膜を含む酸化物超格子と、  
上記酸化物超格子の両側の部分における上記バッファ層上に上記酸化物超格子の側壁にそれぞれ接して設けられた第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜とを有することを特徴とする強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項18】 上記酸化物超格子は強誘電体酸化物薄膜と常誘電体酸化物薄膜とからなることを特徴とする請求項17記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項19】 上記強誘電体酸化物薄膜はペロブスカイト型結晶構造を有することを特徴とする請求項17記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項20】 上記強誘電体酸化物薄膜はビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜であることを特徴とする請求項17記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項21】 上記酸化物超格子は、第1のBi-O原子層と第2のBi-O原子層との間に少なくともMe-Ti-O原子層(ただし、Me=Ba、Pb、Sr)を中間原子層として挿入した構造を有する人工結晶をその厚さ方向の1単位の結晶層とすることを特徴とする請求項17記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項22】 上記バッファ層は上記シリコン基板とはば格子整合し、上記酸化物超格子は上記バッファ層と

ほぼ格子整合し、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は上記バッファ層とはほぼ格子整合していることを特徴とする請求項17記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項23】 上記バッファ層、上記酸化物超格子、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は上記シリコン基板上にエピタキシャル成長されたものであることを特徴とする請求項17記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項24】 上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜はペロブスカイト型結晶構造を有することを特徴とする請求項17記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項25】 上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は $\text{SrRuO}_3$ からなることを特徴とする請求項24記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項26】 上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は層状ペロブスカイト型結晶構造を有することを特徴とする請求項17記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項27】 上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は $\text{Sr}_2\text{RuO}_6$ からなることを特徴とする請求項26記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項28】 上記バッファ層はマグネシウム・アルミニウム・スピネルからなることを特徴とする請求項24記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項29】 上記バッファ層はマグネシウム・アルミニウム・スピネルからなることを特徴とする請求項26記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項30】 上記シリコン基板、上記バッファ層、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は(100)面方位を有することを特徴とする請求項28記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項31】 上記酸化物超格子を構成する上記強誘電体酸化物薄膜はペロブスカイト型結晶構造を有し、かつ、(001)面方位を有することを特徴とする請求項30記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項32】 上記酸化物超格子を構成する上記強誘電体酸化物薄膜はビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜であり、かつ、上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は(001)面方位を有することを特徴とする請求項30記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項33】 上記シリコン基板および上記バッファ層は(100)面方位を有し、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は(001)面方位を有することを特徴とする請求項29記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項34】 上記酸化物超格子を構成する上記強誘

電体酸化物薄膜はペロブスカイト型結晶構造を有し、かつ、(001)面方位を有することを特徴とする請求項33記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項35】 上記酸化物超格子を構成する上記強誘電体酸化物薄膜はビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜であり、かつ、上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は(001)面方位を有することを特徴とする請求項33記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項36】 上記バッファ層は酸化セリウムからなることを特徴とする請求項24記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項37】 上記バッファ層は酸化セリウムからなることを特徴とする請求項26記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項38】 上記シリコン基板は(100)面方位を有し、上記バッファ層は(110)面方位を有し、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は(100)面方位を有することを特徴とする請求項36記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項39】 上記酸化物超格子を構成する上記強誘電体酸化物薄膜はペロブスカイト型結晶構造を有し、かつ、(001)面方位を有することを特徴とする請求項38記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項40】 上記酸化物超格子を構成する上記強誘電体酸化物薄膜はビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜であり、かつ、上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は(001)面方位を有することを特徴とする請求項38記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項41】 上記シリコン基板は(100)面方位を有し、上記バッファ層は(110)面方位を有し、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜は(001)面方位を有することを特徴とする請求項37記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項42】 上記酸化物超格子を構成する上記強誘電体酸化物薄膜はペロブスカイト型結晶構造を有し、かつ、(001)面方位を有することを特徴とする請求項39記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項43】 上記酸化物超格子を構成する上記強誘電体酸化物薄膜はビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜であり、かつ、上記ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は(001)面方位を有することを特徴とする請求項39記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【請求項44】 上記酸化物超格子、上記第1の導電性酸化物薄膜および上記第2の導電性酸化物薄膜上の絶縁キャップ層をさらに有することを特徴とする請求項17記載の強誘電体不揮発性メモリ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、強誘電体不揮発性メモリに関する。

【0002】

【従来の技術】酸化物薄膜材料は、1986年に報告された高温超伝導酸化物に端を発し((1)Z. Phys. B., 64, 189-193(1986))、この数年で驚異的に発展してきていることは周知の事実である。

【0003】そのような状況下、1950年代の一時期に精力的に研究されながら、強誘電体薄膜の界面制御の難しさなどにより産業に浸透しなかった、強誘電体を用いたメモリデバイス(例えば、(2)Electrical Engineering, 71, 916-922(1952)、(3)Bell Labs. Record, 33, 335-342(1955))が、最近、強誘電体不揮発性メモリとして新たに脚光を浴びるようになり、その研究開発が急速に展開されてきている(例えば、(4)Appl. Phys. Lett., 48, 1439-1440(1986)、(5)米国特許第4713157号、(6)IEDM Tech. Dig., 850-851(1987)、(7)IEEE J. Solid State Circuits, 23, 1171-1175(1988)、(8)Tech. Dig. ISSCC 88, 130-131(1988))。この強誘電体不揮発性メモリの現状については、詳細に報告されている(例えば、(9)応用物理、第62巻、第12号、1212-1215(1993)、(10)エレクトロニク・セラミクス、第24巻、7月号、6-10(1993)、(11)電子材料、第33巻、第8号(1994)(「強誘電体薄膜の不揮発性メモリへの応用」特集号)、(12)セラミクス、第27巻、720-727(1992))。

【0004】さて、強誘電体不揮発性メモリとしては、ペロブスカイト型結晶構造を有する強誘電体酸化物薄膜を一对の白金(Pt)電極間にはさんだ構造を有するものが多く報告されている(例えば、(13)J. Appl. Phys., 70, 382-388(1991))。その代表例に、PZT薄膜を一对のPt電極間にはさんだ構造を有する強誘電体不揮発性メモリがあるが、Pt電極のはがれが起きやすかったり、経時変化を示すいわゆるファティーク特性が悪いものが多かった。これは、Pt電極との界面の近傍におけるPZT薄膜の酸素欠損や、PZTの自発分極値が大きいこと、すなわち格子変位量が大きいことに由来する結合力の疲労などの因子が複雑に絡んで起こるものと考えられている(例えば、(14)J. Appl. Phys., 70, 382-388(1991))。

【0005】最近、上述のファティーク特性を改善するために、ビスマス(Bi)系層状強誘電体酸化物薄膜を強誘電体薄膜に用いた強誘電体不揮発性メモリが提案されている(例えば、(15)国際公開番号WO93/12538、(16)国際公開番号WO93/12542)。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者の知見によれば、これまでに提案された強誘電体不揮発性メモリは、構造の最適化の点に関しては、不十分であると考えられる。

【0007】したがって、この発明の目的は、構造の最適化を図ることができる強誘電体不揮発性メモリを提供することにある。

【0008】

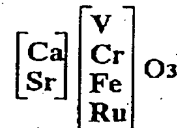
【課題を解決するための手段】本発明者は、上記目的を達成すべく、強誘電体不揮発性メモリの実現に最適な材料系その他について詳細な検討を行った。以下にその概要を述べる。

【0009】まず、基板としては、安価かつ入手容易で結晶性にも優れた単結晶のシリコン基板が、最も有力な候補として挙げられる。

【0010】次に、電極材料に関しては、電極材料にPtを用いた従来の強誘電体不揮発性メモリにおける問題を回避することができるものとして、導電性酸化物、特にペロブスカイト型結晶構造を有するものが、優れていると考えられる。この導電性酸化物のうち、一般式ABO<sub>3</sub>で表される単純ペロブスカイト型酸化物の具体例を挙げると、下記の通りである。

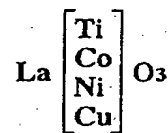
【0011】

【化1】



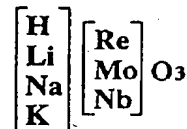
【0012】

【化2】



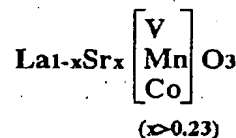
【0013】

【化3】



【0014】

【化4】



【0015】

【化5】



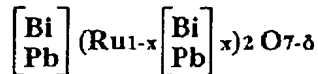
【0016】

【化6】



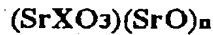
50 【0017】

【化7】

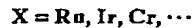


【0018】また、導電性酸化物のうち層状ペロブスカイト型酸化物としては、

【化8】



$$n = 0, 1/3, 1/2, 1$$



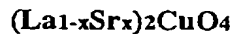
が挙げられる。その具体例をいくつか挙げると、 $\text{SrRuO}_3$ 、 $\text{SrIrO}_3$ 、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 、 $\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ などである。

【0019】層状ペロブスカイト型酸化物としては、これらのほかに例えば $\text{Ba}_2\text{RuO}_6$ などもある。

【0020】電極材料としては、上に挙げたもののほかに、いわゆる高温超伝導酸化物も候補と考えられる。その具体例をいくつか挙げると、下記の通りである。

【0021】

【化9】



$$[x \leq 0.3]$$

【0022】

【化10】



$$[x \leq 0.1]$$

【0023】

【化11】



【0024】

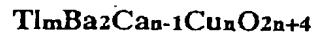
【化12】



$$[n \leq 4]$$

【0025】

【化13】



$$[m = 1 \text{ or } 2, n \leq 5]$$

【0026】さて、電極材料として上述のような導電性酸化物を用いる場合、この導電性酸化物をシリコン基板上に直接エピタキシャル成長させることは一般には難しい。そこで、シリコン基板上にまず、このシリコン基板と格子整合する材料からなるバッファ層をエピタキシャル成長させ、その上にこのバッファ層と格子整合する導電性酸化物薄膜をエピタキシャル成長させることを考える。このようにすることにより、広範囲の導電性酸化物の中から、最適な電極材料を選択することができる。このバッファ層は、その上に導電性酸化物薄膜をエピタキシャル成長させることができるようにするためには、酸化物からなるものが好ましい。ここで、この酸化物からなるバッファ層は、シリコン基板上に直接エピタキシャル成長させることができることが必要である。

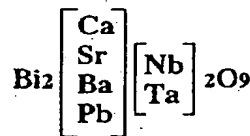
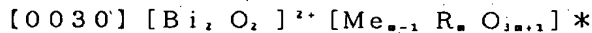
【0027】酸化物材料としては、表1に示すように、極めて多種類のものがあるが、このうちシリコン基板上に直接エピタキシャル成長可能なものは、現在、酸化マグネシウム ( $\text{MgO}$ )、酸化セリウム (セリア) ( $\text{CeO}_2$ )、 $\alpha$ -構造アルミナ ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ )、イットリウム安定化ジルコニウム (YSZ) およびマグネシウム・アルミニウム・スピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) の五種類に限られている。もちろん、これ以外の酸化物がシリコン基板上に直接エピタキシャル成長しないことが明らかとなっているわけではなく、これ以外に直接エピタキシャル成長可能なものがある可能性はある。表1には、酸化物結晶の格子定数 ( $a$ ,  $c$ ) および熱膨張率 ( $\alpha$ ) を示してある。なお、Siの格子定数および熱膨張率は、それぞれ  $a = 0.357 \text{ nm}$  および  $\alpha = 3.0 \times 10^{-6} / \text{K}$  である。

【0028】

【表1】

酸化物結晶	格子定数 [nm]	$\alpha$ [ $10^{-6}/K$ ]	直接エピタキシャル 成長可能性
MgO	a=0.4213	13.5	
TiO <sub>2</sub>	a=0.4593 c=0.2959	7.14(a) 9.19(c)	○
CeO <sub>2</sub>	a=0.5411	-----	○
$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a=0.476 c=1.299	7.5	○
YSZ	a=0.514 ( $a_p=3.63$ )	10.3	○
SrTiO <sub>3</sub>	a=0.3905	11.1	
SrTiO <sub>3</sub> :Nb	a=0.3905	11.1	
YAlO <sub>3</sub>	a=0.5179 b=0.5329 c=0.7370	10	
LaAlO <sub>3</sub>	a=0.5377	12.6	
NdAlO <sub>3</sub>	a=0.3752	-----	
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	a=0.8083	5.9	○
LaGaO <sub>3</sub>	a=0.5521 b=0.5485 c=0.777	12.1	
NdGaO <sub>3</sub>	a=0.5417 b=0.5499 c=0.7717	7.8	
PrGaO <sub>3</sub>	a=0.5449 b=0.5487 c=0.7719	9.0	
LaSrGaO <sub>4</sub>	a=0.3843 c=1.2681	10.05(a) 18.94(c)	
PrSrGaO <sub>4</sub>	a=0.3823 c=1.2578	-----	
NdCaAlO <sub>4</sub>	a=0.369 c=1.215	-----	
Sr <sub>2</sub> AlTaO <sub>6</sub>	a=0.7795	-----	
SrRuO <sub>3</sub>	a=0.5567 b=0.5530 c=0.7845	-----	
CaRuO <sub>3</sub>	a=0.536 b=0.553 c=0.777	-----	
LaNiO <sub>3</sub>	a=0.383	-----	
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub>	a=0.384	-----	
LiNbO <sub>3</sub>	a=0.51494 c=1.38620	-----	
(NdCe) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	a=0.395 c=1.21	-----	
(LaSr) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	a=0.377 c=1.32	13.8	
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	a=0.3826 b=0.3888 c=1.166	16.9	

【0029】強誘電体不揮発性メモリを製造するには、上述の導電性酸化物薄膜上に強誘電体薄膜を積層するが、この強誘電体薄膜材料としては、ファティグ特性に優れていることや、この強誘電体薄膜上へのエピタキシャル成長の容易さなどの見地から、オリビリウス族 (Aurivillius Family) と呼ばれるBi系層状強誘電体酸化物群が優れていると考えられる。このオリビリウス族Bi系層状強誘電体酸化物は、次の一般式で表される。

\*<sup>2-</sup>

ただし、m=2、3、4、5、6、7、8

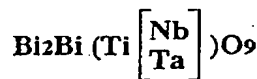
Me=Na、K、Ca、Ba、Sr、Pb、Bi

R=Fe、Ti、Nb、Ta、W

【0031】このオリビリウス族Bi系層状強誘電体酸化物の具体例を、実用性の高いm=2、3、4、5の場合について示すと、下記の通りである。

【0032】(a) m=2

【化14】



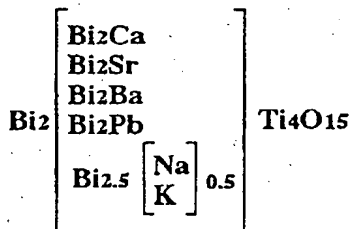
【0033】(b) m=3

【化15】



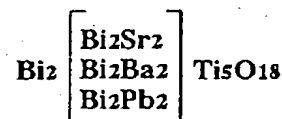
【0034】(c) m=4

【化16】



【0035】(d) m=5

【化17】



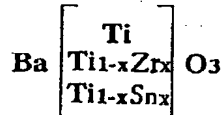
【0036】強誘電体薄膜としては、上述のBi系層状強誘電体酸化物薄膜のほかに、例えばマルチペロブスカイト型強誘電体酸化物超格子も優れている。これは、少なくとも強誘電体酸化物薄膜を含む二種類以上の酸化物薄膜により構成され、全体として強誘電体薄膜として機能するものであり、強誘電体酸化物薄膜とこれと異なる



強誘電体酸化物薄膜または常誘電体酸化物薄膜とを交互に積層したものが例として挙げられる。

【0037】今、この強誘電体酸化物超格子が強誘電体酸化物薄膜（薄膜Ⅰ）と他の強誘電体酸化物薄膜または常誘電体酸化物薄膜（薄膜Ⅱ）とを交互に積層したものであるとする。この場合、薄膜Ⅰの材料としては、上述の $m=2, 3, 4, 5$ のオリビウス族Bi系層状強誘電体酸化物のほかに、例えば、

【化18】



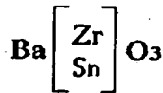
【化19】



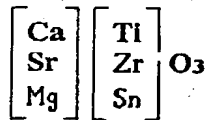
が挙げられる。

【0038】また、薄膜Ⅱの材料としては、

【化20】



【化21】



などのほか、Bi-O、MgO、CeO<sub>2</sub>、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、YSZ、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などが挙げられる。ここで、特に、薄膜Ⅱが常誘電体酸化物薄膜であり、これを強誘電性のブロッキング層として用いる場合、この常誘電体酸化物薄膜としては、Bi-O層、Ga-O層、Al-O層、B-O層、Ln-O層（ただし、Lnはランタノイド系列の元素）、Pb-O層、Y-O層、Sc-O層、In-O層、Tl-O層、Hg-O層などを用いることができる。

【0039】この強誘電体酸化物超格子の具体例を挙げると、同じペロブスカイト型結晶構造を有する強誘電体酸化物薄膜および常誘電体酸化物薄膜により構成されたものとしては、例えば(BaTiO<sub>3</sub>)、/(SrTiO<sub>3</sub>)、超格子が挙げられ、異なる結晶構造を有する強誘電体酸化物薄膜および常誘電体酸化物薄膜により構成されたものとしては、例えば(PbTiO<sub>3</sub>)、/(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、超格子が挙げられる。

【0040】強誘電体酸化物超格子としては、上に挙げ

たものに加えて、強誘電体酸化物薄膜としてBi系層状強誘電体酸化物薄膜を用いたものを用いることもできる。

【0041】このような強誘電体酸化物超格子は、一般には、いわゆるひずみ超格子と類似のものになっている。すなわち、この強誘電体酸化物超格子を構成する酸化物薄膜間に存在する格子不整合により、これらの酸化物薄膜間の界面にそれぞれ例えば数十MPa～数GPaの圧縮力と張力とが働き、これがこの強誘電体酸化物超格子の強誘電性を大きく改善すると考えられる。また、いわゆる強誘電体のサイズ効果の問題を回避することもできる。

【0042】ところで、強誘電体不揮発性メモリとしては、強誘電体薄膜上に導電層を積層し、この導電層および強誘電体薄膜の下層の導電性酸化物薄膜をそれぞれ上部電極および下部電極として用い、これらの上部電極および下部電極間に電圧を印加することにより基板表面に対して垂直方向（縦方向）の電界を印加するものも考えられるが、パターン化された強誘電体薄膜の両側にそれぞれ電極を配置し、これらの電極間に電圧を印加することにより基板表面に対して平行な方向（横方向）に電界を印加するものも考えられる。後者の横方向電界印加型あるいはプレーナ型の強誘電体不揮発性メモリは、強誘電体薄膜の分極容易軸が基板表面に平行な方向にある場合に高い強誘電性を得ることができ、有効である。また、プレーナ型の強誘電体不揮発性メモリは、集積化にも有利である。

【0043】この発明は、本発明者による上記考察に基づいて、案出されたものである。

【0044】すなわち、上記目的を達成するために、この発明の第1の発明による強誘電体不揮発性メモリは、シリコン基板と、シリコン基板上の酸化物からなるバッファ層と、バッファ層上のピスマス系層状強誘電体酸化物薄膜と、ピスマス系層状強誘電体酸化物薄膜の両側の部分におけるバッファ層上にピスマス系層状強誘電体酸化物薄膜の側壁にそれぞれ接して設けられた第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜とを有することを特徴とするものである。

【0045】この発明の第1の発明においては、好適には、バッファ層はシリコン基板とほぼ格子整合し、ピスマス系層状強誘電体酸化物薄膜はバッファ層とほぼ格子整合し、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜はバッファ層とほぼ格子整合している。これらのバッファ層、ピスマス系層状強誘電体酸化物薄膜、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は、好適には、シリコン基板上にエピタキシャル成長されたものである。

【0046】第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は、典型的には、ペロブスカイト型結晶構造を有する。このペロブスカイト型結晶構造を有する導

電性酸化物は、上に挙げたものから必要に応じて選ばれる。その一例を挙げると、 $\text{SrRuO}_3$  である。この  $\text{SrRuO}_3$  は、バルクでは通常のペロブスカイト型結晶構造の格子定数 ( $a$ ,  $b$ ) の  $2^{1/2}$  倍のサイズの単位胞 ( $a=0.55670\text{nm}$ ,  $b=0.55304\text{nm}$ ,  $c=0.78446\text{nm}$ ) を有しているが、薄膜ではその  $1/2^{1/2}$  倍のサイズに戻ることがあり ( $a=b=0.393\text{nm}$ )、種々の下地酸化物層と格子整合しやすい。

【0047】第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜はまた、層状ペロブスカイト型結晶構造を有するものでもよい。この層状ペロブスカイト型結晶構造を有する導電性酸化物は、上に挙げたものから必要に応じて選ばれる。その一例を挙げると、 $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  である。

【0048】この発明の第1の発明の一実施形態においては、バッファ層として、マグネシウム・アルミニウム・スピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) からなるものが用いられる。

【0049】この発明の第1の発明において、バッファ層がマグネシウム・アルミニウム・スピネルからなり、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜がペロブスカイト型結晶構造を有する導電性酸化物、例えば  $\text{SrRuO}_3$  からなる場合には、例えば、シリコン基板、バッファ層、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は (100) 面方位を有し、ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。また、バッファ層がマグネシウム・アルミニウム・スピネルからなり、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜が層状ペロブスカイト型結晶構造を有する導電性酸化物、例えば  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  からなる場合には、例えば、シリコン基板およびバッファ層は (100) 面方位を有し、ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。

【0050】この発明の第1の発明の他の一実施形態においては、バッファ層として、酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) からなるものが用いられる。

【0051】この発明の第1の発明において、バッファ層が酸化セリウムからなり、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜がペロブスカイト型結晶構造を有する導電性酸化物、例えば  $\text{SrRuO}_3$  からなる場合には、例えば、シリコン基板は (100) 面方位を有し、バッファ層は (110) 面方位を有し、ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は (001) 面方位を有し、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は (100) 面方位を有する。また、バッファ層が酸化セリウムからなり、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜が層状ペロブスカイト型結晶構造を有する導電性酸化物、例えば  $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$  からなる場

合には、例えば、シリコン基板は (100) 面方位を有し、バッファ層は (110) 面方位を有し、ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。

【0052】この発明の第1の発明の好適な一実施形態においては、ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜上の絶縁キャップ層をさらに有する。この絶縁キャップ層は保護膜として用いられる。この絶縁キャップ層の材料は、下地のビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜との熱膨張係数の差があまり大きくない絶縁材料であれば、基本的にはどのようなものでもよい。具体的には、この絶縁キャップ層の材料としては、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{YSZ}$  などが用いられる。

【0053】この発明の第2の発明による強誘電体不揮発性メモリは、シリコン基板と、シリコン基板上の酸化物からなるバッファ層と、バッファ層上の少なくとも強誘電体酸化物薄膜を含む酸化物超格子と、酸化物超格子の両側の部分におけるバッファ層上に酸化物超格子の側壁にそれぞれ接して設けられた第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜とを有することを特徴とするものである。

【0054】この発明の第2の発明において、好適には、酸化物超格子は強誘電体酸化物薄膜と常誘電体酸化物薄膜とからなる。この場合、常誘電体酸化物薄膜は、上に挙げたものから必要に応じて選ばれ、例えば  $\text{Bi-O}$  層である。

【0055】ここで、強誘電体酸化物薄膜は、ペロブスカイト型結晶構造を有するもののほか、ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜であってよい。

【0056】酸化物超格子はまた、第1の  $\text{Bi-O}$  原子層と第2の  $\text{Bi-O}$  原子層との間に少なくとも  $\text{Me-Ti-O}$  原子層 (ただし、 $\text{Me}=\text{Ba}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Sr}$ ) を中間原子層として挿入した構造を有する人工結晶をその厚さ方向の1単位の結晶層とするものであってもよい。この場合、必要に応じて、第1の  $\text{Bi-O}$  原子層および第2の  $\text{Bi-O}$  原子層のうちの一方と  $\text{Me-Ti-O}$  原子層との間に、さらに例えば  $\text{Sr-Ta-O}$  原子層や  $\text{Sr-Nb-O}$  原子層などが挿入される。

【0057】この発明の第2の発明において、好適には、バッファ層は、シリコン基板とはほぼ格子整合し、酸化物超格子はバッファ層とはほぼ格子整合し、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜はバッファ層とはほぼ格子整合している。これらのバッファ層、酸化物超格子、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は、好適には、シリコン基板上にエピタキシャル成長されたものである。

【0058】第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電

性酸化物薄膜は、典型的には、ペロブスカイト型結晶構造を有する。このペロブスカイト型結晶構造を有する導電性酸化物は、上に挙げたものから必要に応じて選ばれ、例えば  $\text{SrRuO}_3$  である。

【0059】第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜はまた、層状ペロブスカイト型結晶構造を有するものでもよい。この層状ペロブスカイト型結晶構造を有する導電性酸化物は、上に挙げたものから必要に応じて選ばれ、例えば  $\text{Sr}_2\text{RuO}_6$  である。

【0060】この発明の第2の発明の一実施形態においては、バッファ層として、マグネシウム・アルミニウム・スピネル ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) からなるものが用いられる。

【0061】この発明の第2の発明において、バッファ層がマグネシウム・アルミニウム・スピネルからなり、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜がペロブスカイト型結晶構造を有する導電性酸化物、例えば  $\text{SrRuO}_3$  からなる場合には、例えば、シリコン基板、バッファ層、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は (100) 面方位を有する。このとき、酸化物超格子を構成する強誘電体酸化物薄膜がペロブスカイト型結晶構造を有する場合、この強誘電体酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。また、酸化物超格子を構成する強誘電体酸化物薄膜がビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜である場合、このビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。

【0062】この発明の第2の発明において、バッファ層がマグネシウム・アルミニウム・スピネルからなり、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜が層状ペロブスカイト型結晶構造を有する導電性酸化物、例えば  $\text{Sr}_2\text{RuO}_6$  からなる場合には、例えば、シリコン基板およびバッファ層は (100) 面方位を有し、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。このとき、酸化物超格子を構成する強誘電体酸化物薄膜がペロブスカイト型結晶構造を有する場合、この強誘電体酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。また、酸化物超格子を構成する強誘電体酸化物薄膜がビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜である場合、このビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。

【0063】この発明の第2の発明の他の一実施形態においては、バッファ層として、酸化セリウム ( $\text{CeO}_2$ ) からなるものが用いられる。

【0064】この発明の第2の発明において、バッファ層が酸化セリウムからなり、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜がペロブスカイト型結晶構造を有する導電性酸化物、例えば  $\text{SrRuO}_3$  からなる場合には、例えば、シリコン基板は (100) 面方位を有し、バッファ層は (110) 面方位を有し、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は (10

0) 面方位を有する。このとき、酸化物超格子を構成する強誘電体酸化物薄膜がペロブスカイト型結晶構造を有する場合、この強誘電体酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。また、酸化物超格子を構成する強誘電体酸化物薄膜がビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜である場合、このビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。

【0065】この発明の第2の発明において、バッファ層が酸化セリウムからなり、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜が層状ペロブスカイト型結晶構造を有する導電性酸化物、例えば  $\text{Sr}_2\text{RuO}_6$  からなる場合には、例えば、シリコン基板は (100) 面方位を有し、バッファ層は (110) 面方位を有し、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。このとき、酸化物超格子を構成する強誘電体酸化物薄膜がペロブスカイト型結晶構造を有する場合、この強誘電体酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。また、酸化物超格子を構成する強誘電体酸化物薄膜がビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜である場合、このビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜は (001) 面方位を有する。

【0066】この発明の第2の発明の好適な一実施形態においては、酸化物超格子、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜上の絶縁キャップ層をさらに有する。この絶縁キャップ層は保護膜として用いられる。この絶縁キャップ層の材料としては、第2の発明と同様に、下地の酸化物超格子、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜との熱膨張係数の差があまり大きくない絶縁材料、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{YSZ}$  などが用いられる。

【0067】

【作用】この発明の第1の発明による強誘電体不揮発性メモリにおいては、シリコン基板の面方位、バッファ層の材料や面方位、ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜の面方位、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜の材料や面方位などの組み合わせにより、バッファ層をシリコン基板とほぼ格子整合させることができ、ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜をバッファ層とほぼ格子整合させることができ、さらに第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜をバッファ層とほぼ格子整合させることができる。この場合、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は電界印加用の電極として用いられるが、これらの電極のバッファ層およびビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜に対する密着性は良好であるので、はがれの問題がない。また、良好なファティグ特性を得ることもできる。さらに、ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜をその分極容易軸が基板表面に平行になるように配向させる場合、その分極容易軸の方向に電界を印加することができるため、ビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜の強誘電性を有効に利用

することができる。

【0068】この発明の第2の発明による強誘電体不揮発性メモリにおいては、シリコン基板の面方位、バッファ層の材料や面方位、酸化物超格子の面方位、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜の材料や面方位などの組み合わせにより、バッファ層をシリコン基板とほぼ格子整合させることができ、酸化物超格子をバッファ層とほぼ格子整合させることができ、さらに第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜をバッファ層とほぼ格子整合させることができる。この場合、第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜は電界印加用の電極として用いられるが、これらの電極のバッファ層および酸化物超格子に対する密着性は良好であるので、はがれの問題がない。また、良好なファティーグ特性を得ることもできる。さらに、酸化物超格子に含まれる強誘電体酸化物薄膜をその分極容易軸が基板表面に平行になるように配向させる場合、その分極容易軸の方向に電界を印加することができるため、その強誘電性を有効に利用することができる。また、特に、酸化物超格子が強誘電体酸化物薄膜と常誘電体酸化物薄膜とからなる場合には、常誘電体酸化物薄膜が強誘電性のブロッキング層として機能することによりその面内異方性が高くなるため、酸化物超格子の強誘電性をより有効に利用することができる。さらに、酸化物超格子が、第1のBi-O原子層と第2のBi-O原子層との間に少なくともMe-Ti-O原子層（ただし、Me=Ba、Pb、Sr）を中間原子層として挿入した構造を有する人工結晶をその厚さ方向の1単位の結晶層とし、必要に応じてさらに第1のBi-O原子層および第2のBi-O原子層のうちの一方とMe-Ti-O原子層との間に例えばSr-Ta-O原子層やSr-Nb-O原子層などが挿入された構造を有するものである場合には、面内異方性がより一層高くなるため、酸化物超格子の強誘電性をより一層有効に利用することができる。さらにまた、この酸化物超格子はひずみ超格子として機能することにより、強誘電体薄膜の強誘電性が改善され、サイズ効果の問題もなくなる。

【0069】

【実施例】以下、この発明の実施例について図面を参照しながら説明する。

【0070】図1は、この発明の第1実施例による強誘電体不揮発性メモリを示す断面図である。

【0071】図1に示すように、この強誘電体不揮発性メモリにおいては、Si基板1上にMgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜2が積層され、このMgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜2上に所定形状のBi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3が積層されている。このBi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3は強誘電体薄膜を構成する。このBi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3の両側の部分におけるMgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜2上には、SrRuO<sub>3</sub>薄膜4およびSrRuO<sub>3</sub>薄膜5がこのBi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>、

薄膜3の側壁にそれぞれ接して積層されている。これらのSrRuO<sub>3</sub>薄膜4およびSrRuO<sub>3</sub>薄膜5はそれぞれ電極を構成する。これらのSrRuO<sub>3</sub>薄膜4およびSrRuO<sub>3</sub>薄膜5の比抵抗値は2~300μΩ・cmであり、電極として用いるのに十分に低い値である。さらに、Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3、SrRuO<sub>3</sub>薄膜4およびSrRuO<sub>3</sub>薄膜5の上には、絶縁キャップ層6が積層されている。

【0072】ここで、Si基板1およびMgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜2は、いずれも(100)面方位を有する。また、Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3は(001)面方位を有する。SrRuO<sub>3</sub>薄膜4およびSrRuO<sub>3</sub>薄膜5は、いずれも(100)面方位を有する。なお、Si基板1は、不純物をドーブしたものであっても、ノンドーブのものであってもよい。

【0073】この場合、Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3は、上述のように(001)面方位を有することから、このBi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3のc軸は基板表面に対して垂直である。ここで、符号3aはこのBi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3のサブユニットであるSrTaO<sub>3</sub>層を示し、符号3bはブロッキング層であるBi-O層を示す。

【0074】この強誘電体不揮発性メモリにおいては、MgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜2はSi基板1とほぼ完全に格子整合しており、Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3、SrRuO<sub>3</sub>薄膜4およびSrRuO<sub>3</sub>薄膜5はMgAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄膜2とほぼ完全に格子整合している。

【0075】絶縁キャップ層6の材料としては、例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>、YSZなどを用いることができる。

【0076】層状強誘電体酸化物薄膜であるBi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3の結晶構造におけるc軸長の半分の部分を図2に示す。図2に示すように、このBi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3は、ペロブスカイト型結晶構造を有するSrTaO<sub>3</sub>層3aの上下がBi-O層3bによりはさまれた構造を有している。このBi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3においては、SrTaO<sub>3</sub>層3aにおけるTa-O八面体を作るc軸方向への誘電分極波を、Bi-O層3bというブロッキング層が遮断していると考えことができ、実際にこれが誘電性などの物性異方性の原因となっていると考えられる。

【0077】ところで、強誘電体不揮発性メモリは、当然ではあるが、できるだけ効率的な強誘電性ヒステリシス曲線を有することが望まれている。そのためには、いわゆる角型比(=残留分極(P<sub>r</sub>)/自発分極(P<sub>s</sub>))が高いこと、および、抗電界(E<sub>c</sub>)が適度に低いことの二つの条件を満たす必要がある。したがって、角型比を高くするためには、Bi<sub>2</sub>SrTa<sub>2</sub>O<sub>7</sub>薄膜3の結晶軸異方性、すなわち分極異方性を有効に活用することができるようにすることが重要である。

【0078】そこで、この第1実施例においては、 $\text{Bi}$ 、 $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 、薄膜3には[ブロッキング層/ペロブスカイト層/ブロッキング層]というc軸方向の内部積層構造があるため、そのc軸が基板表面に対して垂直になり、さらにa軸またはb軸が電界方向に平行になるように、この $\text{Bi}$ 、 $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 、薄膜3の配向が決められている。このときの $\text{Bi}$ 、 $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 、薄膜3の配向をその結晶骨格を用いて図3に示す。図3において、電界(E)方向に強誘電極するサブユニット( $\text{SrTaO}_3$ 層3a)が、原子層単位で見たときにブロッキング層( $\text{Bi-O}$ 層3b)と適度な形状比で存在していることが、反電界係数の因子からも理想的である。

【0079】次に、上述のように構成されたこの第1実施例による強誘電体不揮発性メモリの製造方法について説明する。

【0080】まず、 $\text{Si}$ 基板1上に、 $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 、薄膜2および $\text{Bi}$ 、 $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 、薄膜3を順次エピタキシャル成長させる。このエピタキシャル成長には、反応性蒸着法、スパッタリング法、レーザアブレーション法などを用いることができる。このうち反応性蒸着法は、抵抗加熱および電子ビーム加熱の併用により基板付近に酸化力の強いオゾンや活性酸素ガスなどの雰囲気を作って蒸着を行う蒸着法の一つであり、活性化反応性蒸着法とも呼ばれる(例えば、(17)日本セラミックス学会誌、第98巻、749-753(1990))。この反応性蒸着法による成膜時には、1単位胞毎の原子レベルでの膜厚制御が、いわゆるRHEED(反射高速電子回折)振動をモニタすることにより可能である。

【0081】次に、 $\text{Bi}$ 、 $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 、薄膜3をエッチングにより所定形状にパターンニングする。

【0082】次に、 $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜(図示せず)を全面にエピタキシャル成長させる。このエピタキシャル成長にも、反応性蒸着法、スパッタリング法、レーザアブレーション法などを用いる。ここで、この $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜の厚さは、少なくとも $\text{Bi}$ 、 $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 、薄膜3の厚さよりも大きく選ぶ。

【0083】次に、この $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜上にレジスト(図示せず)を塗布して表面を平坦化した後、異方性エッチングにより基板表面に対して垂直方向にこれらのレジストおよび $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜をエッチバックする。このエッチバックは、 $\text{Bi}$ 、 $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 、薄膜3の上面が露出した時点で停止する。これによって、 $\text{Bi}$ 、 $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 、薄膜3の両側の部分における $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ 、薄膜2上にこの $\text{Bi}$ 、 $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 、薄膜3の側壁に接触して $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜4および $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜5が形成される。

【0084】次に、 $\text{Bi}$ 、 $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 、薄膜3、 $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜4および $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜5上に絶縁キャップ層6を成長させる。この絶縁キャップ層6の成長にも、反応性蒸着法、スパッタリング法、レーザアブレーション

法などを用いる。

【0085】以上により、目的とする強誘電体不揮発性メモリが製造される。

【0086】ここで、強誘電体不揮発性メモリにおける強誘電体薄膜の厚さが減少したときのリーク電流(あるいは絶縁破壊)およびいわゆるサイズ効果の問題について論じておく。

【0087】リーク電流を防止するため、電極間にはさまれた強誘電体薄膜には、その厚さ方向に10個以上の結晶粒が存在するようにすることが望まれている。これは、電極間に入っている結晶粒の数が少なくなると、リーク電流が著しく増大するためである。このときの強誘電体薄膜(厚さ1 $\mu\text{m}$ 程度)の様子を図4に模式的に示し、そのときの強誘電体不揮発性メモリの電流-電圧(I-V)特性を図5に示す。

【0088】厚さが100nm程度に減少したときの強誘電体薄膜の様子を図6に模式的に示す。このとき、この強誘電体薄膜の厚さ方向に存在する結晶粒の数は10よりも少ない。このときの強誘電体不揮発性メモリのI-V特性を図7に示す。図7を図5と比較すると明らかに、電極間に入っている結晶粒の数が10よりも少ないときのリーク電流は、電極間に入っている結晶粒の数が10個以上であるときのリーク電流よりも多くなっている。

【0089】厚さがさらに減少して50nm以下になったときの強誘電体薄膜の様子を図8に模式的に示す。このとき、この強誘電体薄膜は単結晶である。このときの強誘電体不揮発性メモリのI-V特性を図9に示す。図9を図5および図7と比較すると明らかに、強誘電体薄膜が単結晶であるときのリーク電流は、強誘電体薄膜が多結晶であるときのリーク電流に比べて大幅に減少している。

【0090】次に、強誘電体のサイズ効果について説明する。このサイズ効果とは、強誘電体薄膜の厚さを減少させたとき、この強誘電体薄膜は強誘電性を保持することができるか、というものである。これは、室温で正方晶(強誘電性)が安定である物質の粒径が非常に小さくなると、ある値を境にしてそれ以下の粒径で急に立方晶に変化して強誘電性を失う現象で、従来はもっぱら微粒子に対して議論されてきた。つまり、三次元的なサイズ縮小による物性変化と言える。このサイズ効果は、具体的には、例えば $\text{BaTiO}_3$ の場合は0.1 $\mu\text{m}$ 以下である。PZT薄膜の場合も、同様な結果が得られている。

【0091】以上のようなリーク電流およびサイズ効果の問題を考慮すると、この第1実施例において強誘電体薄膜として単結晶の $\text{Bi}$ 、 $\text{SrTa}_2\text{O}_7$ 、薄膜3を用いることは、強誘電体薄膜の厚さが100~200nm程度に減少したときに有利になると考えられる。

【0092】この第1実施例による強誘電体不揮発性メ

モリによれば、以下のような種々の利点を得ることができる。すなわち、電極として用いられる $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜3および $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜4は、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、薄膜2と良好に格子整合しているため、これらの電極のはがれの問題がない。また、ファティグ特性も良好である。さらに、単結晶の $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$ 、薄膜3を用いることにより、電極間距離、すなわち $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$ 、薄膜3の厚さが減少しても、リーク電流が極めて少なく、また、三次元サイズ効果による $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$ 、薄膜3の強誘電性の劣化を防止することができ、

【0093】以上のように、この第1実施例によれば、構造の最適化により、優れた特性を有し、かつ信頼性の高い全酸化物型かつプレーナ型の強誘電体不揮発性メモリを実現することができる。この強誘電体不揮発性メモリは、プレーナ型であることにより、集積化にも適している。

【0094】図10は、この発明の第2実施例による強誘電体不揮発性メモリを示す断面図である。

【0095】図10に示すように、この強誘電体不揮発性メモリにおいては、Si基板11上に $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、薄膜12が積層され、この $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、薄膜12上に所定形状の $(\text{PbTiO}_3)_n/(\text{Bi}_2\text{O}_3)_m$ 、超格子13が積層されている。この $(\text{PbTiO}_3)_n/(\text{Bi}_2\text{O}_3)_m$ 、超格子13は、強誘電体薄膜を構成する。この $(\text{PbTiO}_3)_n/(\text{Bi}_2\text{O}_3)_m$ 、超格子13の両側の部分における $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、薄膜12上には $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜14および $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜15が、 $(\text{PbTiO}_3)_n/(\text{Bi}_2\text{O}_3)_m$ 、超格子13の側壁に接して積層されている。これらの $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜14および $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜15は、それぞれ電極を構成する。さらに、 $(\text{PbTiO}_3)_n/(\text{Bi}_2\text{O}_3)_m$ 、超格子13、 $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜14および $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜15の上には、絶縁キャップ層16が積層されている。

【0096】ここで、Si基板11および $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、薄膜12は、いずれも(100)面方位を有する。 $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜14および $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜15は、いずれも(100)面方位を有する。なお、Si基板11は、不純物をドーブしたものであっても、ノンドーブのものであってもよい。

【0097】この強誘電体不揮発性メモリにおいては、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、薄膜12はSi基板11とほぼ完全に格子整合しており、 $(\text{PbTiO}_3)_n/(\text{Bi}_2\text{O}_3)_m$ 、超格子13、 $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜14および $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜15は $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、薄膜12とほぼ完全に格子整合している。

【0098】絶縁キャップ層16の材料としては、例えば、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、YSZなどを用いることが

できる。

【0099】 $(\text{PbTiO}_3)_n/(\text{Bi}_2\text{O}_3)_m$ 、超格子13は、常誘電体酸化物薄膜である $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、薄膜13aおよび強誘電体酸化物薄膜である $\text{PbTiO}_3$ 、薄膜13bを交互に積層したものである。ここで、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、薄膜13aは強誘電性のブロッキング層として機能する。この場合、強誘電性を担う $\text{PbTiO}_3$ 、薄膜13bは、成膜直後は(001)面方位を有し、そのc軸は基板表面に対して垂直であるが、強誘電体不揮発性メモリが1回でも動作した後は(100)面方位に変化し、そのc軸は基板表面に対して平行になる(厳密には、(100)面方位を有する部分の割合が相当増加するだけで、完全に(100)面方位にはならない)。これは、反電界を考慮すると、有利である。

【0100】上述のように構成されたこの第2実施例による強誘電体不揮発性メモリの製造方法は、 $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$ 、薄膜14の代わりに $(\text{PbTiO}_3)_n/(\text{Bi}_2\text{O}_3)_m$ 、超格子13を成長させることを除いて、第1実施例による強誘電体不揮発性メモリの製造方法と同様であるので、説明を省略する。

【0101】この第2実施例によれば、第1実施例と同様に、優れた特性を有し、かつ信頼性の高い全酸化物型かつプレーナ型の強誘電体不揮発性メモリを実現することができる。特に、この場合、 $(\text{PbTiO}_3)_n/(\text{Bi}_2\text{O}_3)_m$ 、超格子13に含まれる常誘電体酸化物薄膜である $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、層13aが強誘電性のブロッキング層として機能することにより、強誘電体酸化物薄膜である $\text{PbTiO}_3$ 、層13bの強誘電性を大幅に改善することができる。また、この強誘電体不揮発性メモリは、プレーナ型であることにより、集積化にも適している。

【0102】以上、この発明の実施例につき具体的に説明したが、この発明は、上述の実施例に限定されるものでなく、この発明の技術的思想に基づく各種の変形が可能である。

【0103】例えば、上述の第1実施例および第2実施例においては、電極として $\text{SrRuO}_3$ 、薄膜4、5、14、15を用いているが、電極としてはこれらの代わり例えば $\text{Sr}_2\text{RuO}_4$ 、薄膜を用いてもよい。

【0104】

【発明の効果】以上説明したように、この発明の第1の発明によれば、シリコン基板と、そのシリコン基板上の酸化物からなるバッファ層と、そのバッファ層上のビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜と、そのビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜の両側の部分におけるバッファ層上にビスマス系層状強誘電体酸化物薄膜の側壁にそれぞれ接して設けられた第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜とを有することにより、最適構造のプレーナ型の強誘電体不揮発性メモリを実現することができる。

【0105】この発明の第2の発明によれば、シリコン

基板と、そのシリコン基板上の酸化物からなるバッファ層と、そのバッファ層上の少なくとも強誘電体酸化物薄膜を含む酸化物超格子と、その酸化物超格子の両側の部分におけるバッファ層上に酸化物超格子の側壁にそれぞれ接して設けられた第1の導電性酸化物薄膜および第2の導電性酸化物薄膜とを有することにより、最適構造のプレーナ型の強誘電体不揮発性メモリを実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の第1実施例による強誘電体不揮発性メモリを示す断面図である。

【図2】この発明の第1実施例による強誘電体不揮発性メモリにおいて強誘電体薄膜の材料として用いられる $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$ の結晶構造を示す略線図である。

【図3】この発明の第1実施例による強誘電体不揮発性メモリにおいて強誘電体薄膜として用いられる $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$ 薄膜の配向状態を説明するための略線図である。

【図4】強誘電体不揮発性メモリにおける強誘電体薄膜の厚さの減少に伴うリーク電流の問題を説明するための断面図である。

\*【図5】図4に示す強誘電体不揮発性メモリの電流-電圧特性を示すグラフである。

【図6】強誘電体不揮発性メモリにおける強誘電体薄膜の厚さの減少に伴うリーク電流の問題を説明するための断面図である。

【図7】図6に示す強誘電体不揮発性メモリの電流-電圧特性を示すグラフである。

【図8】強誘電体不揮発性メモリにおける強誘電体薄膜の厚さの減少に伴うリーク電流の問題を説明するための断面図である。

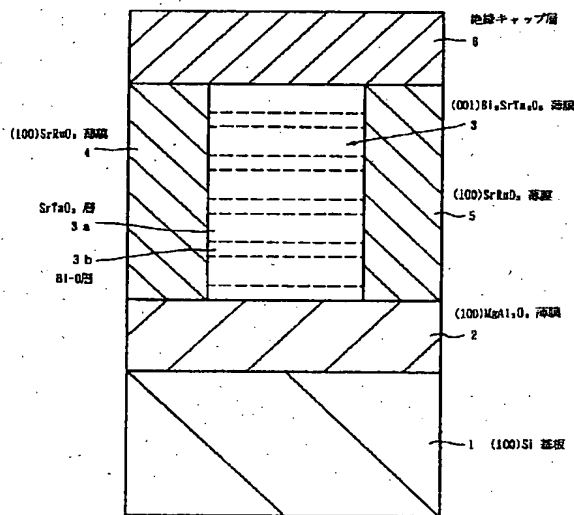
【図9】図8に示す強誘電体不揮発性メモリの電流-電圧特性を示すグラフである。

【図10】この発明の第2実施例による強誘電体不揮発性メモリを示す断面図である。

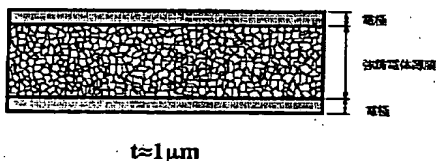
【符号の説明】

- 1、11 Si基板
- 2、12  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  薄膜
- 3  $\text{Bi}_2\text{SrTa}_2\text{O}_{10}$  薄膜
- 4、5、14、15  $\text{SrRuO}_3$  薄膜
- 6、16 絶縁キャップ層
- \* 13  $(\text{PbTiO}_3)_n / (\text{Bi}_2\text{O}_3)_m$  超格子

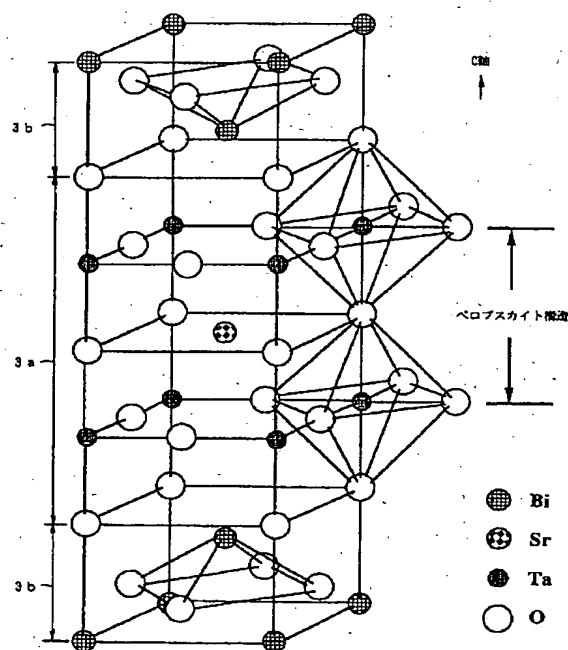
【図1】



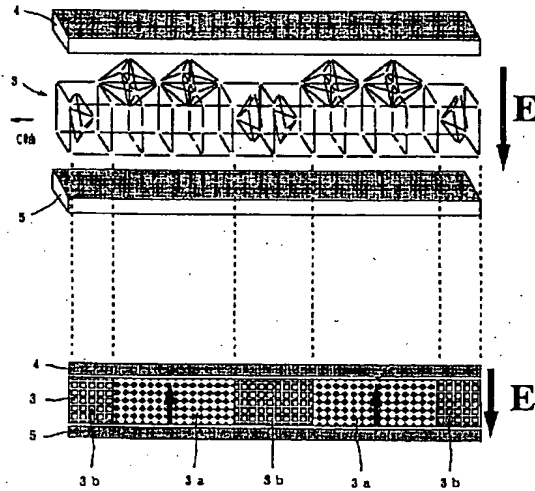
【図4】



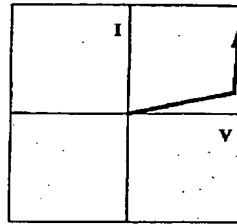
【図2】



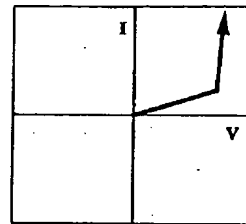
【図3】



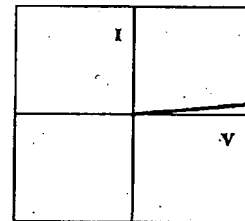
【図5】



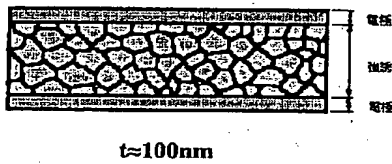
【図7】



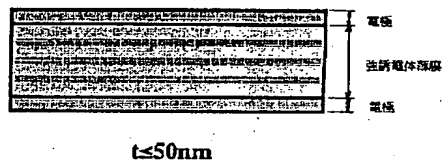
【図9】



【図6】

 $t \approx 100\text{nm}$ 

【図8】

 $t \leq 50\text{nm}$ 

【図10】

